

METHOD FOR INCREASING THE CUTTING HARDNESS OF A MOLDED BODY

Publication number: DE10326137

Publication date: 2004-12-23

Inventor: BOSCH MARCO (DE); STEIN BERND (DE); FRAUENKRON MATTHIAS (DE); MUELLER ULRICH (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:






- International: **B01J29/06; B01J29/40; C07D487/08; B01J29/00; C07D487/00;** (IPC1-7); C04B41/80; B01J37/00; C07B35/06; C07B37/00; C07B41/02; C07B41/04; C07B43/04; C07B47/00; C07C209/00; C07C211/10; C07D301/02

- European: C07D487/08; B01J29/06; B01J29/40

Application number: DE20031026137 20030606

Priority number(s): DE20031026137 20030606

Also published as:

 WO2004108280 (A1)
 EP1635944 (A1)
 US2006116517 (A1)
 KR20060021346 (A)
 EP1635944 (A0)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10326137

Abstract of corresponding document: **WO2004108280**

The invention relates to a method for increasing the cutting hardness of a molded body that contains a crystalline aluminosilicate. According to the inventive method, the molded body is treated for an interval of at least 20 hours at a temperature of 100 to 600 DEG C and an absolute pressure of 0.1 to 10 bar with a gas that contains water vapor. The invention further relates to the use of the inventive molded bodies having increased cutting hardness in chemical synthesis methods, especially in a method for producing triethylene diamine (TEDA) by reacting ethylene diamine (EDA) and/or piperazine (PIP).

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 26 137 A1 2004.12.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 26 137.0
(22) Anmeldetag: 06.06.2003
(43) Offenlegungstag: 23.12.2004

(51) Int. Cl.⁷ **C04B 41/80**
B01J 37/00, C07C 211/10, C07C 209/00,
C07B 37/00, C07B 43/04, C07B 41/04,
C07B 41/02, C07B 47/00, C07B 35/06,
C07D 301/02

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Bosch, Marco, Dr.rer.nat., 68159 Mannheim, DE;
Stein, Bernd, Dr., 64665 Alsbach-Hähnlein, DE;
Frauenkron, Matthias, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Müller, Ulrich, Dr., 67435 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP)

(57) Zusammenfassung: Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers, enthaltend ein kristallines Alumosilikat, indem der Formkörper mit einem Gas, enthaltend Wasserdampf, bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird, und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, hierunter insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

[0002] Chemische und physikalische Eigenschaften von kristallinen Alumosilikaten (Zeolithen) sind z.B. allgemein beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 3.2 (dort auch Verweis auf Ref. [46]). In Kap. 8.3.2. wird die Möglichkeit erwähnt, in Alumosilikaten durch 'Steaming' bei ca. 600°C das Aluminium abzureichern. Vgl. auch Kap. 7.6.

[0003] Die Dealuminierung von Alumosilikaten durch 'Steaming' ist auch aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 6.3.2, und J. Weitkamp et al. (Eds.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Kap. 3.3.3.3 (S. 142-144), Springer Verlag, und Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 51, 'New solid acids and bases', Seite 152, Elsevier 1989, bekannt.

[0004] Aus G.W. Huber et al., Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 139 (2001), Seiten 423-430, (table 4, Seite 427), ist bekannt, dass die BET-Oberfläche von mikroporösem Silica (SiO_2) nach Behandlung mit Wasserdampf deutlich abnimmt und der durchschnittliche Porendurchmesser größer wird.

[0005] EP-A1-130 407 (Nitto) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylamin (DMA) aus Ammoniak und Methanol unter Verwendung von bestimmten Zeolith-Katalysatoren, ausgewählt aus Mordenit, Clinoptilolit und Erionit, die zuvor bei 250 bis 700°C mit Wasserdampf, bevorzugt für eine Dauer von 10 bis 30 Stunden, kontaktiert wurden. Verfahrensgemäß wird die Katalysatoraktivität und Selektivität der Reaktion zugunsten von DMA und zuungunsten von Mono- und Trimethylamin erhöht.

[0006] EP-A1-1 192 993 (Tosoh Corp.) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Formkörpern durch Mischen von bestimmten Mengen an amorphem Silica mit einer mittleren Partikelgröße von 6 bis 60 nm mit einem kristallinen Alumosilikat, das ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnis von mindestens 12 aufweist, und anschließender Formgebung in einer 'molding machine'. Die so hergestellten Formkörper sollen sich durch eine Härte von mindestens 1 kg ausweisen.

[0007] JP-B-313 20 61 (Tosoh Corp.) beschreibt das Sintern von Alumosilikat-Katalysatorformkörpern bei 500 bis 950°C und mindestens einer Stunde, z.B. 4 Stunden gemäß Katalysatorbeispiel 1, in einer Wasserdampf-Atmosphäre zur Erhöhung der Selektivität bei der Herstellung von Triethylendiaminen und Piperazinen.

[0008] Triethylendiamin (TEDA = DABCO® = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) ist ein wichtiges Zwischen- und Endprodukt und findet unter anderem Verwendung bei der Herstellung von Pharmazeutika und Kunststoffen, insbesondere als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen.

[0009] Zur Herstellung von TEDA existiert eine große Zahl verschiedener Syntheseverfahren, die sich hauptsächlich in der Wahl der Edukte und der eingesetzten Katalysatoren unterscheiden: Siehe z.B. EP-A1-382 055, WO 01/02404, EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.

[0010] EP-A1-842 936 (Äquivalent: US-A-5,741,906) (Air Products) beschreibt die Herstellung von TEDA an ZSM-5-Zeolithen, die mit einem Chelatisierungsgens vorbehandelt wurden. Diese Vorbehandlung kann mit 'Steaming' kombiniert werden (Seite 4, 1. Zeile).

[0011] Für eine weitere Übersicht zum Stand der Technik zur TEDA-Herstellung siehe z.B. EP-A1-1 215 211 (BASF AG).

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat zur Verwendung als Katalysator in bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere zur Verwendung als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP), aufzufinden, das einfach durchzuführen ist, und eine gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Katalysatorstandzeit und Katalysatorstabilität bewirkt. Gleichzeitig soll durch das Verfahren keine Desaktivierung des Katalysators eintreten und auch die Selektivität in der jeweiligen zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere die Selektivität bezüglich TEDA im o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, nicht beeinträchtigt wer-

den.

[0013] Die Schneidhärte eines Katalysatorformkörpers ist ein Maß für dessen mechanische Stabilität. Für industrielle Anwendungen in den bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, darunter in dem o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, ist es im allgemeinen wünschenswert, dass die Katalysatorformkörper eine Schneidhärte von minimal 9,8 N (entsprechend 1,0 kg), bevorzugt > 10 N, insbesondere > 20 N, besitzen.

[0014] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es erstmals, die mechanischen Eigenschaften eines Katalysatorformkörpers, insbesondere nach der Kalzination, zu verbessern und die Schneidhärten um mindestens 20 %, insbesondere mindestens 50 %, zu erhöhen.

[0016] Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von mindestens 50 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 100 Stunden.

[0017] Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g, insbesondere 0,1 bis 1 g, Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($g_{\text{Wasserdampf}}/(g_{\text{Formkörper}} \cdot h)$). Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 200 bis 450°C, insbesondere 300 bis 400°C.

[0018] Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers bei einem Absolutdruck von 0,1 bis 5 bar, insbesondere von 0,1 bis 2 bar.

[0019] Vorteilhafterweise ist der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet (Festbett), z.B. in einem Rohrreaktor.

[0020] Bevorzugt weist das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von größer 10 : 1, besonders bevorzugt größer 50 : 1, insbesondere größer 100 : 1, ganz besonders größer 200 : 1, ganz besonders bevorzugt größer 400 : 1, auf. Die Obergrenze des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnisses liegt jeweils im allgemeinen bei 2400 : 1, insbesondere bei 2000 : 1, ganz besonders bei 1200 : 1.

[0021] Die kristallinen Alumosilikate sind durch dem Fachmann bekannte Verfahren herstellbar und/oder kommerziell im Handel erhältlich.

[0022] Als verfestigende Formgebungsprozesse für die erfindungsgemäß einzusetzenden kristallinen Alumosilikate können im Prinzip alle Methoden zur Erlangung einer entsprechenden Formung verwendet werden. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozess vorgeschaltet. In der Regel erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäß einzusetzende Formkörper bis zu 80 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 35 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors und/oder Zirkoniums. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 auch als Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsprozess eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonit, Kaolinit, Bentonit, Halloysit, Dickit, Nacrit und Anauxit.

[0024] Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Versträngungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Versträngungsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden

in der Regel in einem nachfolgendem Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

[0025] Besonders bevorzugt wurde der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formkörper zuvor bei Temperaturen von 100 bis 600°C, insbesondere 200 bis 450°C, ganz besonders 300 bis 400°C, calciniert. Die Calciniierungsdauer liegt dabei im allgemeinen bei mindestens einer Stunde, bevorzugt bei 2 bis 24 Stunden, insbesondere 2 bis 10 Stunden. Die Calciniierung erfolgt in einer Gasatmosphäre, enthaltend z.B. Stickstoff-, Luft- und/oder ein Edelgas. In der Regel wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 10 bis 22 Vol.-%, beträgt.

[0026] Besonders bevorzugt liegt im erfindungsgemäßen Verfahren das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der H^+ und/oder NH_4^+ -Form vor.

[0027] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das kristalline Alumosilikat im Formkörper bevorzugt vom Pentasil-Typ, d.h. es weist eine kristalline Skelett-Struktur aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid auf.

[0028] Für das kristalline Alumosilikat, bevorzugt vom Pentasil-Typ, bestehen weder zusätzliche Erfordernisse bezüglich des Materials als solchem noch bezüglich des Verfahrens nach dem dieses erhältlich ist.

[0029] Als erfindungsgemäß einzusetzende kristalline Alumosilikate des Pentasil-Typs sind z. B. folgende Typen geeignet: ZSM-5 (wie z. B. in US-A-3,702,886 offenbart), ZSM-11 (wie z. B. in US-A-3,709,979 offenbart), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 und Mischstrukturen aus mindestens zwei der oben genannten Zeolithe, insbesondere ZSM-5 und ZSM-11, sowie deren Mischstrukturen.

[0030] Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Gas Wasserdampf in den o.g. Mengen und 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, EDA.

[0031] Weiterhin betrifft die Erfindung chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben genannten Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

[0032] Bei den Syntheseverfahren handelt es sich besonders um Alkylierungen (z.B. von Aromaten mit Alkenen), Disproportionierungen (z.B. von Alkylbenzolen), Acylierungen, Isomerisierungen (z.B. von Alkylbenzolen; z.B. Aris-Verfahren), Oligomerisierungen, Aminierungen (wie z.B. Hydroaminierungen oder Bildung von Aminen aus Alkoholen und Ammoniak), Alkoxylierungen, Epoxidierungen von Alkenen, Zyklisierungen, Hydroxylierungen, Kondensationen, Hydratisierungen (z.B. von Alkenen) oder Dehydratisierungen.

[0033] Solche Syntheseverfahren sind dem Fachmann z.B. aus G. Perot et al., J. Molecular Catalysis, 61 (1990), Seiten 173-196, K. Weissmerel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, Wiley Verlag, 5. Aufl. 1998, (z.B. Seiten 365-373), J. Weitkamp, L. Puppe, Catalysis and Zeolites, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 438-538, und R. Eckerhart, P. Kleinschmit, Zeolites - Applications of Synthetic Zeolites, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage (elektronisch), 2000, Kapitel 7.3, bekannt.

[0034] Insbesondere wurde ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben genannten Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

[0035] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur TEDA-Herstellung unter Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators mit erhöhter Schneidhärte wird hiermit ausdrücklich verwiesen auf die Lehren der WO 01/02404, EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren zur TEDA-Herstellung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

[0037] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in der Flüssigphase oder bevorzugt in der Gasphase durchgeführt werden.

[0038] Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt.

[0039] Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. acyclische oder cyclische Ether mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-Propylether oder dessen Isomere, MTBE, THF, Pyran, oder Lactone, wie gamma-Butyrolacton, Polyether, wie Monoglyme, Diglyme etc., aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Cyclopentan, Hexan und Petrolether, oder deren Gemische und besonders auch N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Wasser oder wässrige organische Lösungs- oder Verdünnungsmittel der oben genannten Art. Weiterhin ist Ammoniak als Lösungs- oder Verdünnungsmittel geeignet.

[0040] Besonders bevorzugtes Lösungs- oder Verdünnungsmittel, insbesondere Lösungsmittel, ist Wasser.

[0041] Als Verdünnungsmittel bei Durchführung der Umsetzung in der Gasphase sind auch Inertgase wie Stickstoff (z. B. über die Sättigung des Reaktorzulaufs hinaus) oder Argon geeignet. Bevorzugt wird die Umsetzung in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt.

[0042] Beispielsweise wird die Umsetzung in Gegenwart von 2 bis 1200 Gew.-%, besonders 12 bis 1200 Gew.-%, insbesondere 14 bis 300 Gew.-%, ganz besonders 23 bis 300 Gew.-%, Lösungs- oder Verdünnungsmittel, bezogen auf eingesetztes EDA, durchgeführt.

[0043] Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) 5 bis 80 Gew.-%, besonders 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, EDA und 2 bis 60 Gew.-%, besonders 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, des oder der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindungen, die jeweils eine 2-Aminoethyl-Gruppe, $-HN-CH_2-CH_2-$, aufweisen, umgesetzt.

[0045] Solche Amin-Verbindungen sind vorzugsweise Ethanolamine (wie z. B.: Monoethanolamin (MEOA), Diethanolamin (DEOA), Triethanolamin (TEOA)), Piperazin (PIP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) und Piperazin-Derivate, wie z. B. N-(2-Hydroxyethyl)piperazin (HEP), N-(2-Aminoethyl)piperazin (AEP), N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin.

[0046] PIP ist besonders bevorzugt.

[0047] Der Gehalt dieser Amin-Verbindungen im Reaktorzulauf beträgt in dieser besonderen Ausführungsform (in Summe) im allgemeinen 1 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 250 Gew.-%, insbesondere 7 bis 250 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes EDA.

[0048] Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) (in Summe) 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, dieser Amin-Verbindungen.

[0049] Da in dieser besonderen Ausführungsform im Falle von eingesetztem MEOA im Ausgangsgemisch oder im Reaktorzulauf es zur Bildung von aus dem Reaktorausstrag (= Produktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) schwer abtrennbaren Nebenprodukten führen kann, beträgt im Fall dieser Amin-Verbindung der Gehalt im Ausgangsgemisch oder Reaktorzulauf bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes EDA.

[0050] Nach der Umsetzung werden die entstandenen Produkte durch übliche Verfahren, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, aus dem Reaktionsaustrag isoliert; nicht umgesetzte Ausgangsstoffe können in die Umsetzung zurückgeführt werden.

[0051] So kann im Reaktionsaustrag des erfindungsgemäßen Verfahrens anfallendes PIP aus diesem, z. B. destillativ, abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

[0052] Ein Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, dass man bei der Aufarbeitung des Reaktionsaustrags erhaltene Zwischenfraktionen, die sowohl TEDA als auch Piperazin enthalten, und Fraktionen, die z. B.

N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin (HEP), N-(2-Aminoethyl)-piperazin (AEPiP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin und/oder N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) enthalten, erneut in die Umsetzung zurückführen kann.

[0053] Weiterhin können Zwangsabfälle anderer Aminverbindungen aus anderen Amincyclisierungs-/Kondensationsreaktionen der erfindungsgemäßen Umsetzung zugeführt werden, ohne dass sich die Ausbeuten an TEDA wesentlich verschlechtern.

[0054] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass man, insbesondere bei kontinuierlicher Durchführung (stationärer Zustand), EDA und 14 bis 300 Gew.-% Wasser und 7 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA, vorzugsweise EDA und 23 bis 300 Gew.-% Wasser und 8 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA, besonders bevorzugt EDA und 33 bis 250 Gew.-% Wasser und 17 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA, ganz besonders bevorzugt EDA und 110 bis 185 Gew.-% Wasser und 25 bis 100 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA, umsetzt.

[0055] In dieser Ausführungsform kann der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß von 0,01 bis 20 Gew.-%, beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden.

[0056] Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzufluss in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform 10 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 70 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 65 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% Wasser, 20 bis 60 Gew.-% EDA und 10 bis 50 Gew.-% PIP, ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% Wasser, 30 bis 40 Gew.-% EDA und 10 bis 30 Gew.-% PIP, wobei der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß wie oben beschrieben zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden kann.

[0057] In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält der Reaktorzufluss neben EDA, PIP und Wasser in den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, weiterer Komponenten.

[0058] In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform kann man bei den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen der Einsatzstoffe die Reaktion, insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise (im stationären Zustand), so führen, dass sich EDA fast vollständig (d.h. Umsatz größer 95 %, insbesondere größer 97 %) zu TEDA und PIP mit einer Selektivität größer 90 %, insbesondere größer 95 %, umsetzt.

[0059] Das Verfahren wird vorzugsweise durch Einstellung eines entsprechenden EDA/PIP Verhältnisses im Reaktorzufluss (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) in den o.g. Bereichen so durchgeführt, dass der Verbrauch an PIP durch Abtrennung von PIP aus dem Reaktionsaustrag und Rückführung in den Reaktorzufluss in der Gesamtbilanz gegen Null geht (z. B. 0 bis 30 kg, insbesondere 0 bis 15 kg, ganz besonders 0 bis 10 kg, pro 100 kg TEDA im Reaktionsaustrag), insbesondere Null ist, und gleichzeitig das eingesetzte EDA vollständig (> 95 %, insbesondere > 97 %, ganz besonders > 99 %) umgesetzt wird. D.h. im Ergebnis während der kontinuierlichen Fahrweise im wesentlichen kein zusätzliches PIP dem Verfahren zugeführt wird.

[0060] Da bei einer solchen Reaktionsführung die Menge an ausgetragenen EDA gegen Null geht, ist die Auftrennung des Reaktorausstrages, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, nach dieser Verfahrensvariante besonders einfach.

[0061] Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt bevorzugt 270 bis 400°C, besonders bevorzugt 310 bis 390°C, insbesondere 310 bis 350°C.

[0062] Die Eduktkomponenten oder der Reaktorzufluss werden vorteilhafterweise vortemperiert.

[0063] Für die Durchführung des Verfahrens haben sich weiterhin folgende Reaktionsbedingungen als günstig erwiesen:

- eine WHSV (weight hourly space velocity) bezogen auf in die Umsetzung eingesetzte Amine von 0,05 bis 6 h⁻¹, vorzugsweise von 0,1 bis 1 h⁻¹, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1 h⁻¹, und

– ein Druck (absolut) von 0,01 bis 40 bar, besonders 0,1 bis 10 bar, vorzugsweise von 0,8 bis 2 bar.

[0064] Als Reaktoren, in denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, eignen sich Rührbehälter, insbesondere Rohrreaktoren und Rohrbündelreaktoren.

[0065] Der Zeolith-Katalysator ist im Reaktor bevorzugt als Festbett angeordnet.

[0066] Die Umsetzung in der Flüssigphase kann z. B. in der Suspensions-, Riesel- oder Sumpffahrweise erfolgen.

[0067] Die bevorzugte Umsetzung in der Gasphase kann in einem Katalysator-Wirbelbett oder bevorzugt -Festbett erfolgen.

[0068] Im Folgenden Absatz wird zusätzlich beispielhaft geschildert, wie das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann: Der Reaktorlauf (Zusammensetzung: wie oben beschrieben) wird in einem Verdampfer, der gegebenenfalls Bestandteil des eigentlichen Reaktors sein kann, bei einer Temperatur von 250 – 500°C in die Gasphase überführt und auf den Katalysator geleitet. Der am Reaktorausgang gasförmig anfallende Reaktionsausstrag wird durch im Kreislauf gepumpten verflüssigten Reaktionsausstrag bei Temperaturen von 20 – 100°C, bevorzugt bei 80°C gequenchet. Dieser verflüssigte Reaktionsausstrag wird wie folgt aufgearbeitet: In einer ersten Destillationsstufe werden Leichtsieder wie Acetaldehyd, Ethylamin, Ammoniak und Wasser sowie heterocyclische Verbindungen, die als Nebenkomponenten in der Synthese gebildet werden, abgetrennt. In einer zweiten Destillationsstufe wird der Reaktionsausstrag von Piperazin befreit, welches erneut dem Reaktorlauf zugeführt wird. Der Strom des abgetrennten Piperazins kann dabei bis zu 20 Gew.-% TEDA enthalten. (Alternativ ist auch die gleichzeitige Abtrennung von Wasser und Piperazin möglich, die gemeinsam in den Reaktorlauf zurückgeführt werden können). In einer dritten Destillationsstufe wird das Wertprodukt TEDA destillativ aus dem Reaktionsausstrag gewonnen und bei Bedarf, z. B. in einer nachfolgenden Kristallisationsstufe (z. B. wie weiter unten beschrieben), weiter aufgearbeitet.

Beispiele

[0069] Die Schneidhärten wurden gemessen an einem Apparat der Firma Zwick (Typ: BZ2.5/TS1S; Vorkraft: 0,5 N, Vorkraft Geschwindigkeit: 10 mm/Min.; Prüfgeschwindigkeit: 1,6 mm/Min.) und sind die Mittelwerte von jeweils 10 gemessenen Katalysatorsträngen.

[0070] Die Schneidhärte wurde im Detail wie folgt bestimmt:

Extrudate wurden durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das Extrudat durchtrennt war. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidhärte in N (Newton). Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Uim, mit festsitzendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel mit eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide war mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegte sich während der Messung gegen den festsitzenden Drehteller, auf der das zu messende Extrudat lag. Das Prüfgerät wurde durch einen Computer gesteuert, der die Meßergebnisse registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 10 gerade, möglichst rissfreie Extrudate mit einer mittleren Länge von 2 bis 3 mal dem Durchmesser entnommen, deren Schneidhärten ermittelt und anschließend gemittelt.

[0071] In den folgenden Ergebnistabellen ist die weight hourly space velocity (WHSV) angegeben in g EDA+PIP (= g_{EDA}) pro g Katalysator und pro Stunde.

[0072] Das EDA/PIP/ H_2O – Verhältnis bezieht sich auf das Gewicht (Gew.-%) Das Modul ist das molare SiO_2/Al_2O_3 – Verhältnis.

[0073] U = Umsatz in Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge des in der Tabelle genannten Stoffs (EDA bzw. PIP); S = Selektivität der Reaktion für das angegebene Produkt bezogen auf umgesetzte $-CH_2-CH_2-$ -Einheiten stammend aus EDA und PIP. Die folgende Tabelle 1 zeigt Ergebnisse aus Versuchen zur Umsetzung von gasförmigen Ethyldiamin/Piperazin/Wasser-Gemischen zu Triethylendiamin (TEDA). Man erkennt, dass die „Ausbau-Katalysatoren“ A und B eine im Vergleich zum eingebauten Katalysator deutliche erhöhte Schneidhärte aufweisen. Durch die Erhöhung der Schneidhärte wird im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) keinerlei Desaktivierung bei einer gleichen Selektivität bezüglich TEDA beobachtet.

Tabelle 1

Kat. ^[a]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[d] [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
A	1,9 ^[b]	0	12	95	94
		410	27	94	93
B	2,1 ^[c]	0	11	95	88
		500	38	95	87

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

[b] 20 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel;

[c] 26 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel;

[d] Schneidhärte.

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g_{org}/(g_{Kat}h); T = 350°C; EDA/PIP/H₂O = 25/25/50.

[0074] Die folgende Tabelle 2 zeigt Versuchsergebnisse bezüglich der mechanischen Eigenschaften des Katalysators C (H-ZSM-5, Modul 1000, 20 Gew.-% SiO₂ als Bindemittel, versträngt) nach einer Behandlung mit Wasserdampf bei 350°C [WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/(g_{Kat}h)]. Es ergibt sich eine deutliche Zunahme der Schneidhärte der Katalysatorformkörper von 16 auf 26 N nach 259 Stunden (h). Nach 452 h erreicht man eine Schneidhärte von 28 N. Der Performance dieses Katalysators bei der TEDA-Synthese [U(EDA), U(PIP) und S(TEDA)] bleibt im Vergleich zu den Ausgangswerten im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) unverändert.

Tabelle 2

Kat. ^[a]	Strang Ø [mm]	Binder ^[b] [Gew.-%]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
C	1,9	20	0	16	95	92
			259	26	-	-
			452	28	95	91

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

[b] SiO₂;

[c] Schneidhärte;

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g_{org}/(g_{Kat}h); T = 350°C; EDA/PIP/H₂O = 25/25/50.

[0075] Die folgende Tabelle 3 zeigt Versuchsergebnisse für die Wasserdampfbehandlung [T = 350°C, WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/(g_{Kat}h)] von Katalysatorsträngen auf Basis von ZrO₂ als Bindermaterial (Kat. D). Wie ersichtlich, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter den beschriebenen Bedingungen im Falle von ZrO₂ als Bindermaterial (= Bindemittel) eine Zunahme der Schneidhärte von 2,6 N auf 3,6 N erreicht werden kann.

Tabelle 3

Kat. ^[a]	Binder ^[b]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	Zunahme [%]
D	ZrO ₂	1,9	0	2,6	-
			72	3,0	15
			262	3,6	38

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

[b] 20 Gew.-% Bindemittel;

[c] Schneidhärte.

[0076] Die Versuchsergebnisse der folgenden Tabelle 4 zeigen, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Erhöhung der Schneidhärte nicht beschränkt ist auf die Verwendung von H-ZSM-5 als Aktivkomponente eines Katalysatorformkörpers. Z.B. auch ein Katalysator bestehend aus 80 Gew.-% H-Mordenit [Si/Al-Verhältnis = 7,8] und 20 Gew.-% SiO₂ (Kat. E) zeigt eine signifikante Zunahme der Schneidhärte nach hier 50 h unter den Behandlungsbedingungen [T = 350°C und einem WHSV = 0,3 g_{Wasserdampf}/g_{Kat}·h]

Tabelle 4

Kat. ^[a]	Binder ^[b]	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte ^[c] [N]	Zunahme [%]
E	SiO ₂	1,7	0	6,3	-
			50	9,1	44
			100	12,4	97

[a] H-Mordenit, Modul 7,8;

[b] jeweils 20 Gew.-% Bindemittel;

[c] Schneidhärte

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper über einen Zeitraum von mindestens 50 Stunden behandelt wird.

3. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($\text{g}_{\text{Wasserdampf}}/(\text{g}_{\text{Formkörper}} \cdot \text{h})$) behandelt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,1 bis 1 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ($\text{g}_{\text{Wasserdampf}}/(\text{g}_{\text{Formkörper}} \cdot \text{h})$) behandelt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper bei einer Temperatur von 200 bis 450°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 2 bar behandelt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet ist (Festbett).

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Molverhältnis von größer 10 : 1 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Molverhältnis von größer 50 : 1 aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Bindemittel, ausgewählt aus Oxid des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums, Berylliums und/oder Tonen, enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper vor der Behandlung mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei Temperaturen von 100 bis 600°C calciniert wurde.

11. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der H^+ und/oder NH_4^+ -Form vorliegt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper vom Pentasil-Typ ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-% Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf und 2 bis 80 Gew.-% Ethylendiamin (EDA) behandelt wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung kontinuierlich und in der Gasphase durchführt.

17. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindung/en aus der Gruppe Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, PIP, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin umsetzt.

18. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und 7 bis 250 Gew.-% Piperazin (PIP), bezogen auf EDA, umsetzt.

19. Verfahren nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA, 8 bis 250 Gew.-% PIP und 23 bis 300 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf EDA, umsetzt.

20. Verfahren nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur für die Umsetzung zu TEDA 310 bis 390°C beträgt.

21. Verfahren nach einem der sechs vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck bei der Umsetzung zu TEDA 0,1 bis 10 bar beträgt.

22. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

23. Chemisches Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei es sich bei der Synthese um eine Alkylierung, Disproportionierung, Acylierung, Isomerisierung, Oligomerisierung, Aminierung, Alkoxylierung, Epoxidierung, Zyklisierung, Hydroxylierung, Kondensation, Hydratisierung oder Dehydratisierung handelt.

25. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem durch kristalline Alumosilikate katalysierten chemischen Syntheseverfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen